

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-167888

(43)Date of publication of application : 23.06.1998

(51)Int.CI.

C30B 29/04

C23C 16/26

C23C 16/50

(21)Application number : 08-324001

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing : 04.12.1996

(72)Inventor : CHIKUNO TAKASHI

IMAI TAKAHIRO

YOSHIDA KENTARO

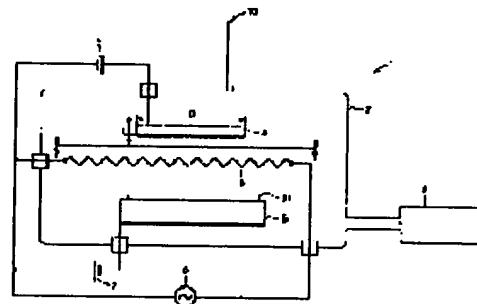
KUMAZAWA YOSHIAKI

## (54) SYNTHESIZING METHOD OF DIAMOND

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high-quality diamond film having a large area.

SOLUTION: In this method, diamond is synthesized on a substrate 11 from a plasma state containing a carbon component. A filament 3 is disposed above the substrate 11 and contains tungsten as a hot electron releasing material. An electrode 4 is disposed apart from the filament 3, and a potential relatively higher than the potential of the substrate 11 is at least temporarily applied on the filament 3, while a potential relatively higher than the potential of the filament 3 is at least temporarily applied on the electrode 4. Thereby, plasma is produced between the filament 3 and the substrate 11 and electrons are made to move from the filament 3 to the electrode 4 to produce plasma between the filament 3 and the electrode 4.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.04.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-167888

(43)公開日 平成10年(1998)6月23日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 30 B 29/04  
C 23 C 16/26  
16/50

識別記号

F I  
C 30 B 29/04  
C 23 C 16/26  
16/50

B

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全9頁)

(21)出願番号 特願平8-324001

(22)出願日 平成8年(1996)12月4日

(71)出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72)発明者 築野 孝

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友  
電気工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 今井 貴浩

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友  
電気工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 吉田 健太郎

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友  
電気工業株式会社伊丹製作所内

(74)代理人 弁理士 深見 久郎 (外2名)

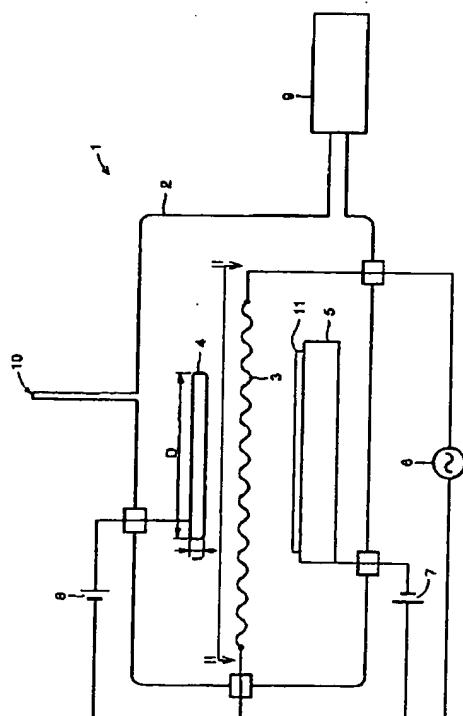
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ダイヤモンド合成方法

(57)【要約】

【課題】 面積が大きくかつ高品質なダイヤモンド膜を提供する。

【解決手段】 炭素成分を含むプラズマ状態から基板1上にダイヤモンドを合成する方法であって、基板11の上方にフィラメント3を設ける。フィラメント3は、熱電子放出材料であるタンクスチンを含む。フィラメント3から離隔した位置に電極4を設ける。基板11の電位に対して相対的に高い電位を少なくとも一時的にフィラメント3に与え、かつフィラメント3の電位に対して相対的に高い電位を少なくとも一時的に電極4に与える。これにより、フィラメント3と基板11との間にプラズマを発生させ、かつフィラメント3から電極4へ電子を移動させてフィラメント3と電極4の間にプラズマを発生させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素成分を含むガスから基板上にダイヤモンドを合成する方法であって、

前記基板の上方に熱電子放出材料を含む電子放出体を設け、

その電子放出体から離隔した位置に電極を設け、前記基板の電位に対して相対的に高い電位を少なくとも一時的に前記電子放出体に与え、かつ前記電子放出体の電位に対して相対的に高い電位を少なくとも一時に前記電極に与えることにより、前記電子放出体と前記基板との間にプラズマを発生させ、かつ、前記電子放出体から前記電極へ電子を移動させて前記電極と前記電子放出体の間にプラズマを発生させることを特徴とする、ダイヤモンド合成方法。

【請求項2】 前記電子放出体は、前記電極と前記基板との間に設けられることを特徴とする、請求項1に記載のダイヤモンド合成方法。

【請求項3】 前記電極は複数個あり、それぞれの前記電極の電位は互いに独立して制御されることを特徴とする、請求項1に記載のダイヤモンド合成方法。

【請求項4】 前記基板は単結晶であることを特徴とする、請求項1に記載のダイヤモンド合成方法。

【請求項5】 前記基板の表面に厚さ $100\mu m$ 以下の薄膜層が形成されていることを特徴とする、請求項1に記載のダイヤモンド合成方法。

【請求項6】 炭素成分を含むプラズマを用いて基板上にダイヤモンドを合成する方法であって、

前記基板の上方に熱電子放出材料を含む第1の電子放出体を設け、

その第1の電子放出体から離隔した位置に熱電子放出材料を含む第2の電子放出体を設け、

前記第1の電子放出体と前記第2の電子放出体との間に交流電位を与えることにより前記第1の電子放出体と前記第2の電子放出体との間にプラズマを発生させ、かつ、

前記第1および第2の電子放出体の平均電位に対して低い電位を前記基板に少なくとも一時的に与えることにより前記基板と前記第1の電子放出体の間および前記基板と前記第2の電子放出体の間にプラズマを発生させることを特徴とする、ダイヤモンド合成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、ダイヤモンド合成方法に関し、特に、半導体材料、電子部品、光学部品、切削工具、耐摩工具、精密工具などに用いられる面積の大きいダイヤモンド膜の製造方法に関するものである。さらに、この発明は、半導体デバイス用の基板、熱伝導率の高いヒートシンクまたは光透過特性の高い光学部品として利用可能なダイヤモンドに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】 ダイヤモンドは、以下のような特性を有している。

【0003】 a. 高強度である。

b. 耐摩耗性に優れている。

【0004】 c. 圧縮率・熱膨張率が小さい。

d. 絶縁体でありながら熱伝導度が非常に高い。

【0005】 e. 屈折率が高く、光学的（紫外・可視・赤外）に透明である。

10 f. 耐薬品性に優れる。

【0006】 g. 音波の伝播速度に優れる。

h. 特定の不純物をドープすることにより半導体特性を与えることができる。

【0007】 このような特性を考慮して、ダイヤモンドを各種分野で利用することが考えられている。ダイヤモンドは、今や産業界において必要不可欠な物質となっている。

【0008】 ここで、ダイヤモンド以外の基板の上にダイヤモンドを気相成長させる方法が近年研究されている。

20 ダイヤモンド以外の基板にダイヤモンド成長させる場合には、まず、基板上にダイヤモンド粒子からなる核を発生させる。次に、この核を中心としてダイヤモンドの成長が始まる。このようなダイヤモンドの気相成長方法においては、基板表面の原子の配列を考慮してダイヤモンドを気相成長させている。たとえば、基板の表面が{100}面であった場合には、ダイヤモンドの{100}面の成長速度が他の面の成長速度に比べて大きい条件で基板上にダイヤモンドを成長させる。上述のような方法でダイヤモンド以外の基板の上にダイヤモンドを成長させる方法として、以下で示す文献に記載されたものが知られている。

【0009】 (1) Koizumi et al. Appl. Phys. Lett. No.57, (1990), p 563

(2) Jiang and Klages Diamond and Related Mater No.2, (1993), p 1112

(3) Stoner and Glass Appl. Phys. Lett. No.60, (1992), p 698

(4) 藤田ら、第4回ダイヤモンドシンポジウム講演要旨集pp.13～14

40 (5) 犬塚ら、第43回(1996年春季)応用物理学関係連合講演会講演予稿集No.2 p403

(6) Yugo et al. Appl. Phys. Lett. No.58, (1991), p 1036

(1) では、立方晶窒化ホウ素からなる基板を用いている。(2) では、ケイ素からなる基板を用いている。

(3) では、炭化ケイ素からなる基板を用いている。

(4) では、ニッケルからなる基板を用いている。

(5) では、銅、白金、黒鉛、酸化ベリリウムまたはイリジウムからなる基板を用いている。(6) では、ケイ素、炭化ケイ素またはイリジウムからなる基板を用い、

50

基板負バイアス処理を行なっている。この基板負バイアス処理というのは、マイクロ波プラズマCVD法において、プラズマに対して低い電位を基板に与えるものである。(6)で示された方法によってダイヤモンドが生成する反応機構として、イオン衝撃の効果やラジカル濃縮化の効果などが提案されている。しかしながら、反応機構は詳細にはわかっていない。

【0010】この方法で基板上に均一に核を発生させるためには、プラズマが均一に発生し、かつ基板の表面上で均一な電界が生じなければならない。しかしながら、このような条件を実現させるのは困難であるため(6)に示された方法では、基板上に十分にダイヤモンドを成長させることができない。

【0011】また、(6)で示す方法では、基板の表面上の電界を強くすると多くの核が発生することが知られている。しかしながら、電界が強すぎると方位が乱れたダイヤモンドの核が生じるため、高品質なダイヤモンドを得ることが困難となる。一方、熱フィラメントCVD法を用い、基板上にダイヤモンドを成長させる方法がChen et al. Appl. Phys. Lett. Vol.67, No.13, (1995) pp.1853～1855に記載されている。

【0012】この方法では、フィラメントに対して低い電位を基板に与えることでダイヤモンドの核を発生させることに成功している。この方法では、熱フィラメントによるラジカルを発生させ、DCバイアスによりこのラジカルをDCプラズマとしているものと考えられる。

【0013】しかしながら、この方法においても基板表面上に電界を均一に発生させることは困難であり、基板のエッジ部分にのみ核が発生するなどの問題点が報告されている。また、基板とフィラメント間の放電が不安定になるという問題も報告されている。

【0014】さらに、熱電子放出材料から電子を引出して放電させ、基板の近傍にプラズマを発生させることによりダイヤモンドを合成する方法が特開昭63-30397(特公平06-49635)号公報に記載されている。

【0015】しかしながら、この発明でも、ダイヤモンドの核が十分に成長しないため、面積が大きくかつ高品質のダイヤモンドを得ることが困難である。

【0016】そこで、この発明は上述のような問題を解決するためになされたものであり、基板の上にダイヤモンドの核を均一かつ大量に発生させ、面積が大きくかつ高品質のダイヤモンドを基板の上に合成する方法を得ることを目的とするものである。

#### 【0017】

【課題を解決するための手段】この発明は、炭素成分を含むガスから基板上にダイヤモンドを合成する方法であって、基板の上方に熱電子放出材料を含む電子放出体が設けられる。電子放出体から離隔した位置に電極が設けられる。基板の電位に対して相対的に高い電位を少なくとも一時的に与えることにより基板と第1の電子放出体の間および基板と第2の電子放出体の間にプラズマを

とも一時的に電子放出体に与え、かつ電子放出体の電位に対して相対的に高い電位を少なくとも一時的に電極に与える。これにより電子放出体と基板との間にプラズマを発生させ、かつ電子放出体から電極へ電子を移動させて電極と電子放出体の間にプラズマを発生させる。

【0018】このような方法に従えば、基板の電位に対して相対的に高い電位が電子放出体に与えられているため、基板から電子放出体へ電子が移動する。この電子の作用により基板と電子放出体との間にプラズマが発生するが、このプラズマの量は少ない。しかしながら、この発明では、電子放出体から電極へ大量の電子が移動するため、この電子の作用により、電極と電子放出体との間に多量のプラズマが発生することになる。したがって、この電子放出体と電極との間のプラズマに励起されて基板と電子放出体との間により多くのプラズマが発生する。したがって、方位が整ったダイヤモンドの核が基板の表面に均一にかつ大量に発生することになる。その結果、この核をもとにダイヤモンドを成長させれば、面積が大きくかつ高品質のダイヤモンドを得ることができる。

【0019】また、電子放出体は、電極と基板との間に設けられることが好ましい。さらに、電極が複数個あり、それぞれの電極の電位が独立して制御されることが好ましい。この場合、それぞれの電極の電位を制御することでプラズマの量の空間分布を制御することができる。したがって、プラズマを均一に発生させ、基板上にダイヤモンドの核を均一に発生させることができる。その結果、この核をもとにダイヤモンドを成長させれば、面積が大きくかつ高品質のダイヤモンドを得ることができる。

【0020】また、基板は単結晶であることが好ましい。これは単結晶基板を用いることにより、ダイヤモンドのヘテロエピタキシャル成長が可能となるからである。

【0021】また、基板表面にはエピタキシャル成長した薄膜が形成されていても同様にダイヤモンドのヘテロエピタキシャル成長が可能となる。

【0022】また、基板の表面に厚さ100μm以下の薄膜層が形成されていることが好ましい。

【0023】また、この発明は、炭素成分を含むプラズマ状態から基板上にダイヤモンドを合成する方法であって、基板の上方に熱電子放出材料を含む第1の電子放出体が設けられる。その第1の電子放出体から離隔した位置に熱電子放出材料を含む第2の電子放出体が設けられる。第1の電子放出体と第2の電子放出体との間に交流電位を与えることにより第1の電子放出体と第2の電子放出体との間にプラズマを発生させかつ第1および第2の電子放出体の平均電位に対して低い電位を基板に少なくとも一時的に与えることにより基板と第1の電子放出体の間および基板と第2の電子放出体の間にプラズマを

発生させる。

【0024】このような方法に従えば、第1と第2の電子放出体には、基板に対して相対的に高い電位が与えられている。そのため、基板から第1と第2の電子放出体へ電子が移動する。この電子の作用により、基板と、第1または第2の電子放出体との間にプラズマが発生するが、このプラズマの量は少ない。しかしながら、第1の電子放出体から第2の電子放出体へ大量の電子が移動するため、この電子の作用により第1の電子放出体と第2の電子放出体との間に大量のプラズマが発生する。そのため、第1と第2の電子放出体の間のプラズマに励起されることにより、基板と、第1または第2の電子放出体との間にさらに多くのプラズマが発生する。したがって、基板と電子放出体との間に発生したプラズマにより方位の整ったダイヤモンドの核が基板の表面に均一にかつ大量に生ずる。その結果、この核をもとにダイヤモンドを成長させれば面積が大きくかつ高品質のダイヤモンドが製造できる。

【0025】

#### 【実施例】

(実施例1) 図1は、実施例1、2および5で用いたダイヤモンド合成装置を模式的に示す図である。図2は、図1中のI—I線に沿って見たフィラメントの配線図である。図1および図2を参照して、チャンバ2と、フィラメント3と、電極4と、支持台5と、交流電源6と、直流電源7、8によりダイヤモンド合成装置1を構成した。

【0026】チャンバ2内にフィラメント3を設けた。フィラメント3は長さ10cm、直径0.2mmのタンゲステン線により構成した。フィラメント3の本数は11本とした。フィラメント3間の距離(図2中W)は10mmとした。

【0027】フィラメント3の上方にタンタル(Ta)からなる電極4を設けた。電極4の厚さ(図1中t)は2mmとした。また、電極4の直径(図1中D)は80mmとした。

【0028】フィラメント3の下方に支持台5を設けた。支持台5の上に単結晶シリコンからなる基板11を載置した。基板11の直径は3インチとした。基板11の表面のうち、フィラメント3に対面する部分は(111)面とした。フィラメント3と基板11との距離を10mmとした。フィラメント3と交流電源6を電気的に接続した。交流電源6の電圧は80V、周波数は60Hzとした。交流電源6からチャンバ2を電気的に絶縁した。支持台5は導電体からなる。支持台5と直流電源7の負極を電気的に接続した。直流電源7の電圧は150Vとした。直流電源7の正極をフィラメント3に電気的に接続した。

【0029】直流電源8の電圧を60Vとした。直流電源8の負極をフィラメント3と、直流電源7の正極と、

交流電源6に電気的に接続した。直流電源8の正極を電極4に電気的に接続した。直流電源7、8からチャンバ2を電気的に絶縁した。

【0030】チャンバ2には、原料となるガスを導入するためのガス導入口10を設けた。チャンバ2に真空ポンプ9を接続してチャンバ2内の圧力を調整することができるようとした。

【0031】このように構成したダイヤモンド合成装置1により基板11の(111)面上にダイヤモンドの成膜を試みた。

【0032】まず、チャンバ2内の圧力を100Torrとした。チャンバ2内にガス導入口10から流量1000sccm (standard cubic cm per minutes) の水素と流量20sccmのメタンを導入した。ここで、流量Xsccmとは、温度25°C、圧力1気圧のもとで体積Xcm<sup>3</sup>となる量の気体を1分間に流すことをいう。また、フィラメント3の温度は2000±20°Cであった。フィラメント3の平均電位は電極4の平均電位より低く、その差は60Vであった。フィラメント3からの発光のため目視ではプラズマが形成されていることが確認できなかったが、電極4とフィラメント3との間には4Aの電流が流れている。また、フィラメント3の平均電位は基板11の平均電位より高く、その差は150Vであった。フィラメント3と基板11との間には1Aの電流が流れている。

【0033】このように、電極4とフィラメント3との間に4Aの電流、フィラメント3と基板11の間に1Aの電流が流れる状態を30分間維持した。

【0034】次に、基板11をチャンバ2から取り出し、基板11の表面を走査型電子顕微鏡(SEM(Scanning Electron Microscope))で観察した。その結果、基板11の表面には10<sup>10</sup>個/cm<sup>2</sup>程度の密度でダイヤモンドの核が形成されていることが認められた。

【0035】次に、基板11をチャンバ2内に戻し、直流電源8を取り外し、電極4とフィラメント3を同じ電位とし、圧力100Torr、メタンの流量2sccm、水素の流量500sccm、基板11の温度を980°Cとした。この状態を100時間保つことにより基板11の表面にダイヤモンドの膜を成膜した。その結果、基板11の端から距離1~2mmの部分を除いてほぼ全面に厚さ20μmのダイヤモンドの膜が成膜していることがわかった。このダイヤモンドの膜をSEMで観察したところ、ダイヤモンドの結晶方位は基材の結晶方位とほぼ一致していることがわかった。

【0036】(実施例2)実施例1では単結晶シリコンからなる基板11の直径を3インチとしたが、実施例2では、単結晶シリコンからなる基板11の直径を1インチとした。また、実施例1では、基板11の表面のうちフィラメント3に対面する部分(111)面としたが、実施例2では、基板11の表面のうちフィラメント3に

対面する部分は(100)面とした。また、実施例1では基板11は1枚であったが、実施例2では基板11は4枚とした。4枚の基板11は、すべて支持台5と接するようにした。そのうち1枚の基板11の表面に直径5μmのダイヤモンドを用いて傷付け処理を行なった。それ以外の装置の構成に関しては実施例1と全く同様とした。

【0037】このように構成された装置で実施例1と同様のプロセスを経て基板11の表面にダイヤモンドの核を発生させた。基板11の表面に発生したダイヤモンドの核の密度を調べると、傷付け処理を行なわなかつた3枚の基板11では、核の密度が $5 \times 10^9$ 個/cm<sup>2</sup>であった。一方、傷付け処理を行なつた基板では、核の密度は $10^{10}$ 個/cm<sup>2</sup>程度であった。

【0038】次に、ダイヤモンドの核が発生した4枚の基板11をチャンバ2内に戻し、電極4とフィラメント3と同じ電位とし、圧力100Torr、メタンの流量10sccm、水素の流量500sccm、基板の温度980°Cとし、この状態を20時間保つた。これにより、基板11の端から約1mmの外周部分を除いてほぼ全面に厚さ3μmのダイヤモンド膜が成膜した。このダイヤモンド膜をSEMで観察したところ、ダイヤモンドの結晶方位は基板11の結晶方位とほぼ一致といふことがわかつた。

【0039】(実施例3)図3は、実施例3で用いたダイヤモンド合成装置を示す模式図である。図4は、図3中のIV-IV線に沿つて見たフィラメントの配線図である。図3および図4を参照して、チャンバ2と、フィラメント3a、3bと、支持台5と、交流電源6a、6b、6cと、直流電源14と、抵抗13によりダイヤモンド合成装置15を構成した。

【0040】チャンバ2内にフィラメント3a、3bを設けた。フィラメント3a、3bは、長さ13cm、直径0.2mmのタングステン線からなる。フィラメント3aとフィラメント3bとの間の距離(図4中W)は10mmとした。フィラメント3aの本数は8本、フィラメント3bの本数は8本とした。フィラメント3bの下に導電体からなる支持台5を設けた。支持台5の表面に直径4インチの単結晶シリコンからなる基板12を載置した。基板12の表面のうちフィラメント3a、3bに對面する部分は(100)面からなる。基板12とフィラメント3bとの距離は12mmとした。交流電源6aとフィラメント3aを電気的に接続した。交流電源6aの電圧は80V、周波数は60Hzとした。交流電源6bとフィラメント3bを電気的に接続した。交流電源6bの電圧は80V、周波数は60Hzとした。交流電源6a、6bからチャンバ2を電気的に絶縁した。直流電源14の負極を支持台5に電気的に接続した。直流電源14の電圧は160Vとした。直流電源14の正極と抵抗13を電気的に接続した。直流電源14からチャンバ

2と電気的に絶縁した。交流電源6a、6bと、抵抗13と、フィラメント3a、3bとに電気的に接続するようく交流電源6cを設けた。交流電源6cの電圧は100V、周波数は60Hzとした。真空ポンプ9、ガス導入口10は、実施例1と同様のものを用いた。

【0041】このように構成されたダイヤモンド合成装置15のチャンバ2の圧力を15~30Torrとした。次に、ガス導入口10から流量1000sccmの水素と、流量20sccmのメタンを導入した。また、フィラメント3a、3bの温度は2000±20°Cであった。

【0042】図5は、図3中の点Eと点Fでの電位の時間変化を示す図である。点Eでの平均電位は160Vであった。また、点Fの平均電位も160Vであった。さらに、点Eと点Fでの電位には差があることが確かめられた。点EおよびFでの電位の最大値は約200V、また、電位の最低値は約120Vであった。基板12の平均電位はフィラメント3a、3bの平均電位より低く、その差は、160Vであった。このような状態を10分間保つことにより、基板12の表面にダイヤモンドの核を発生させた。基板12をチャンバ2から取出して、基板12の表面のダイヤモンドの核の密度を観察すると、密度は $8 \times 10^9 \sim 2 \times 10^{10}$ 個/cm<sup>2</sup>程度であった。

【0043】次に、ダイヤモンドの核が生成した基板12上にメタン、水素、アルゴンガスを用いたプラズマジェットCVD法によりダイヤモンド膜を成膜した。成膜時間は30時間であり、基板12の温度は1020°Cであり、ガスの流量比はメタン:水素:アルゴン=2:1:0.00:100であった。

【0044】このようにして基板12上にダイヤモンドの膜を形成したところ、ダイヤモンドの膜の厚さは基板12の中央部では110μmであり、基板12の端部では25μmであった。基板12の端部での膜の厚さは中央部の膜の厚さに比べて20%程度であったが、このダイヤモンド膜の方位と基板の方位はダイヤモンド膜全面にわたって一致していることが確認された。また、フィラメント3aからフィラメント3bへの放電と、その逆の放電も生じたので、フィラメント3a、3bの表面には、タングステンカーバイドが堆積しなかつた。

【0045】(実施例4)図6は、実施例4で用いたダイヤモンド合成装置の模式的な斜視図である。図6を参照して、チャンバ(図示せず)と、フィラメント3cと、電極4a~4eと、支持台5と、交流電源6と、直流電源7、8a~8eとによりダイヤモンド合成装置20を構成した。

【0046】フィラメント3cは長さ13cm、直径0.25mmのタングステン線から構成した。フィラメント3cの本数は16本であり、フィラメント3c間の距離は10mmとした。フィラメント3cの上に電極4

a～4 eを設けた。電極4 a～4 eは、モリブデン(Mo)からなる。フィラメント3 cと電極4 a～4 eの距離は5 mmとした。それぞれの電極4 a～4 eの厚さは2 mmである。また、それぞれの電極4 a～4 eの面積は約 $12 \text{ cm}^2$ である。

【0047】フィラメント3 cの下に支持台5を設けた。支持台5は導電体からなる。支持台5の上に単結晶シリコンからなる基板12を載置した。基板12の直径は4インチとした。フィラメント3 cと基板12との距離は10 mmとした。基板12の表面のうちフィラメント3 cに対面する部分は(100)面とした。

【0048】直流電源7の負極を支持台5に電気的に接続した。直流電源7の電圧は110 Vとした。直流電源7の正極と、フィラメント3 cと、直流電源8 a～8 eの負極とを電気的に接続した。直流電源8 aの電圧は60 Vとした。直流電源8 b～8 eの電圧は47 Vとした。直流電源8 a～8 eの正極を電極4 a～4 eに電気的に接続した。また、支持台5と、基板12と、フィラメント3 cと、電極4 a～4 eを取り囲むようにチャンバ(図示せず)を設けた。

【0049】このように構成されたダイヤモンド合成装置20において、チャンバ内の圧力を40 Torrとした。チャンバ内に流量 $1\cdot000 \text{ sccm}$ の水素と、流量 $20 \text{ sccm}$ のメタンを導入し、フィラメント3 cの温度を $2000 \pm 20^\circ\text{C}$ に保持した。

【0050】フィラメント3 cの平均電位と基板12の平均電位との差は110 Vであった。また、フィラメント3 cの平均電位と電極4 aの平均電位との差は60 V、フィラメント3 cの平均電位と電極4 b～4 eの平均電位との差は47 Vであった。この状態を10分間保持することにより基板12の表面にダイヤモンドの核を生成させた。基板12の表面を観察すると、基板12の全面にわたってダイヤモンドの核が発生していた。この核の密度は $6 \times 10^9 \sim 8 \times 10^9 \text{ 個/cm}^2$ であり、核が比較的均一に発生していることがわかった。

【0051】(実施例5)まず、直径が1インチで酸化マグネシウム(MgO)からなる基板を準備した。この基板の表面は酸化マグネシウムの(100)面であった。この基板の温度を $950^\circ\text{C}$ とし、スパッタ法により基板表面にイリジウム膜を成長させた。イリジウム膜の厚さは $0.4 \mu\text{m}$ であった。

【0052】この基板のイリジウム膜上に実施例1と同様の方法でダイヤモンドの核を成長させた。イリジウム膜表面に生成した核の密度は $1 \times 10^9 \text{ 個/cm}^2$ 程度であった。

【0053】次に、この基板をチャンバ内に戻した。フィラメントと電極と同じ電位とし、チャンバの圧力100 Torr、メタンの流量 $2 \text{ sccm}$ 、水素の流量 $50 \text{ sccm}$ 、基板の温度を $790^\circ\text{C}$ とし、この条件で3時間ダイヤモンド膜を成膜した。その結果、イリジウム

膜の表面に厚さ $3 \mu\text{m}$ のダイヤモンド膜が成長した。SEMでダイヤモンド膜を観察したところ、ダイヤモンドの結晶方位はイリジウム膜の結晶方位とほぼ一致していることがわかった。

【0054】(比較例1)図7は、比較例1で用いたダイヤモンド合成装置100の模式図である。図7を参照して、ダイヤモンド合成装置100は、図1で示すダイヤモンド合成装置1から電極4と、直流電源8を除いたものである。それ以外の構成に関しては、図1で示すダイヤモンド合成装置1と同様である。

【0055】このように構成されたダイヤモンド合成装置100のチャンバ2の圧力を100 Torrとし、ガス導入口10からチャンバ2内に水素とメタンを導入した。水素の流量は $1000 \text{ sccm}$ 、メタンの流量は $20 \text{ sccm}$ とした。フィラメント3の温度を $2000 \pm 20^\circ\text{C}$ に保持した。

【0056】フィラメント3の平均電位と基板11の平均電位との差は150 Vであった。このとき、フィラメント3の電位が基板11の電位よりも高かった。この場合に、フィラメント3と基板11の間に電流が全く流れなかった。この状態を30分間維持した後に基板11を装置から取出した。

【0057】基板11をSEMで観察したところ、ダイヤモンドの核が密度 $3 \times 10^7 \text{ 個/cm}^2$ で基板11表面に形成されていることが認められた。

【0058】次に、この基板11をチャンバ2内に戻し、圧力100 Torr、メタンの流量 $2 \text{ sccm}$ 、水素の流量 $500 \text{ sccm}$ 、基板の温度を $980^\circ\text{C}$ とし、この状態を100時間保つことにより、基板11の表面にダイヤモンドを成膜した。基板11の全面にダイヤモンド膜が成長したが、このダイヤモンド膜は、連続した膜とはなっていなかった。SEMでダイヤモンド膜を観察したところ、ダイヤモンドの結晶方位はランダムであることがわかった。

【0059】(比較例2)比較例2では、比較例1で用いたダイヤモンド合成装置100と同様のダイヤモンド合成装置を用いた。このダイヤモンド合成装置100において、チャンバ2内の圧力を100 Torrとした。チャンバ2に、ガス導入口10から水素とメタンを導入した。水素の流量は $1000 \text{ sccm}$ 、メタンの流量は $20 \text{ sccm}$ とした。フィラメント3の温度を $2000 \pm 20^\circ\text{C}$ に保持した。フィラメント3の平均電位と、基板11の平均電位との差を150 Vとしたところ、フィラメント3と基板11間で放電が生じなかった。そのため、フィラメント3と、基板11との間にさらに直流電源を設け、フィラメント3の平均電位と基板11の平均電位との差を250 Vとした。このとき、フィラメント3の電位が基板11の電位よりも高くなるようにした。すると、断続的な放電が生じ、5分後にフィラメントが断線した。

【0060】次に、基板11の表面をSEMで観察したところ、基板11の表面にはダイヤモンドの核が生成していた。基板11の中央部では、核の密度は $3 \times 10^9$ 個/ $\text{cm}^2$ 、基板の周辺部では、核の密度は $3 \times 10^{10}$ 個/ $\text{cm}^2$ であることがわかった。

【0061】次に、フィラメント3を正常なものと交換した。フィラメント3の平均電位を基板11の平均電位よりも150V大きくした。基板11をチャンバ2内に戻し、圧力100Torr、メタンの流量2scm、水素の流量500scm、基板の温度980°Cの雰囲気を100時間保つことにより、基板11の表面にダイヤモンド膜を成膜した。その結果、基板11の端部からの距離1~2mmの部分を除いてほぼ全面に厚さ20μmのダイヤモンド膜が成長していることがわかった。SEMでこのダイヤモンド膜を観察したところ、基板の中央部の直径0.5インチ程度の領域ではダイヤモンドの結晶方位は基板の結晶方位と一致していたが、それより外側ではダイヤモンドの結晶方位と基板の結晶方位は一致していないことがわかった。

【0062】以上、この発明の実施例について説明したが、これらの実施例は、様々に変型可能である。例えば、実施例3では、3つの交流電源6a、6b、6cを用いたが、これらの電源を使わずに、フィラメント3a、3bの一方が他方に対して一時的に高い電位を有するようにすることも可能である。今回開示された実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考える。

10

えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

## 【0063】

【発明の効果】この発明によれば、面積が大きく、かつ高品質なダイヤモンド膜を得ることができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】実施の形態1、2および5で用いたダイヤモンド合成装置の模式図である。

【図2】図1中のI—I—I線に沿って見たフィラメントの配線図である。

【図3】実施例3で用いたダイヤモンド合成装置の模式図である。

【図4】図3中のIV—IV線に沿って見たフィラメントの配線図である。

【図5】図3中の点E、点Fでの電位の時間変化を示す図である。

【図6】実施例4で用いたダイヤモンド合成装置の模式図である。

【図7】比較例1で用いたダイヤモンド合成装置の模式図である。

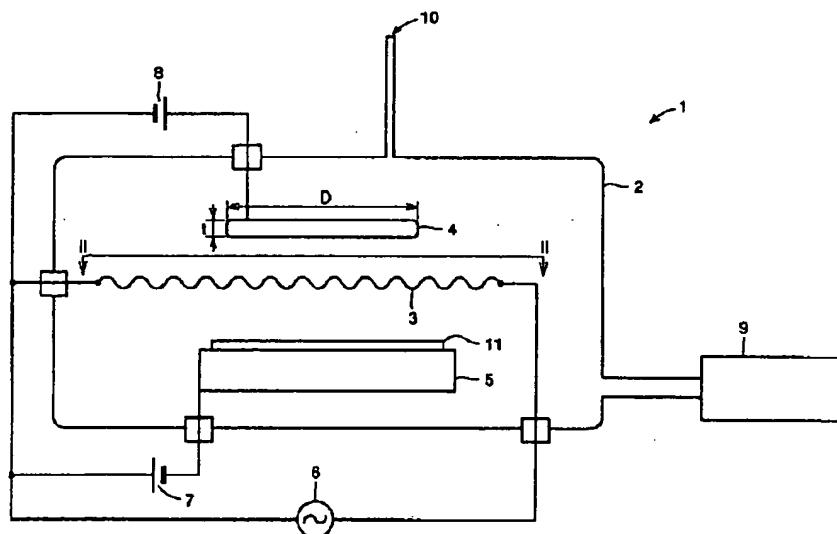
## 【符号の説明】

3、3a、3b、3c フィラメント

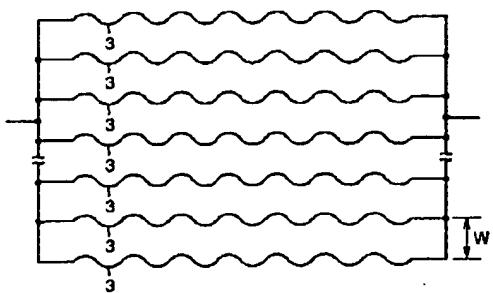
4、4a、4b、4c、4d、4e 電極

11 基板

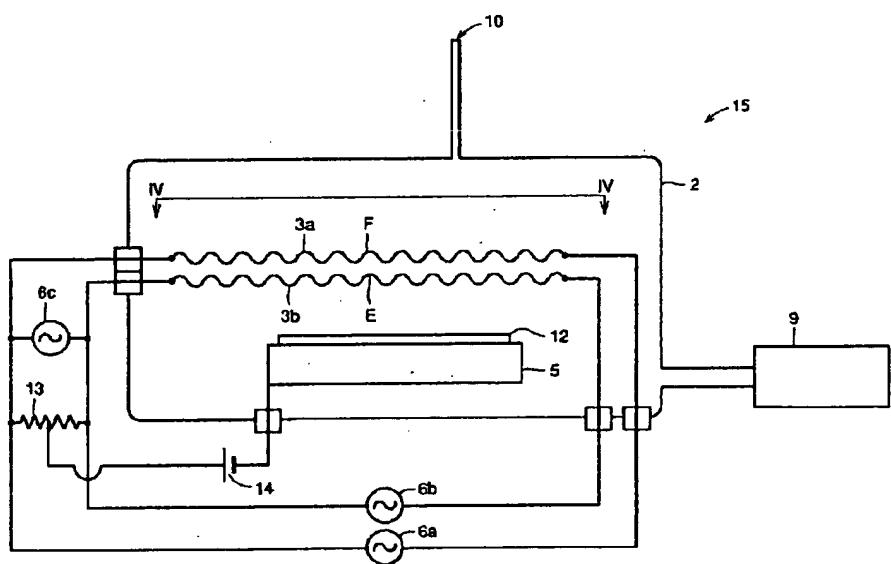
【図1】



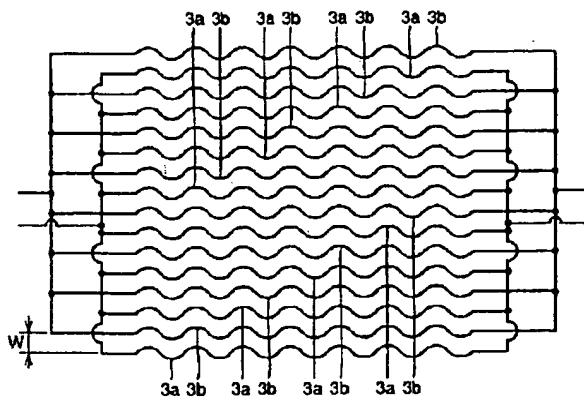
【図2】



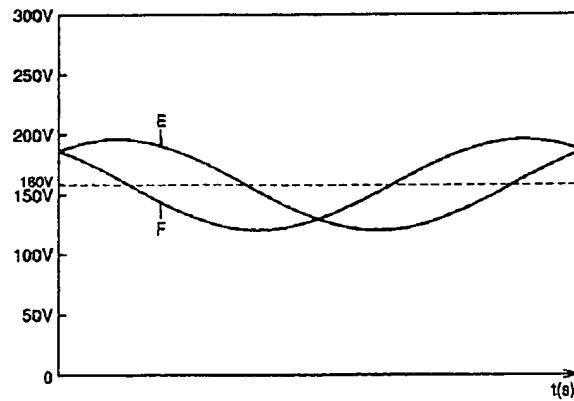
【図3】



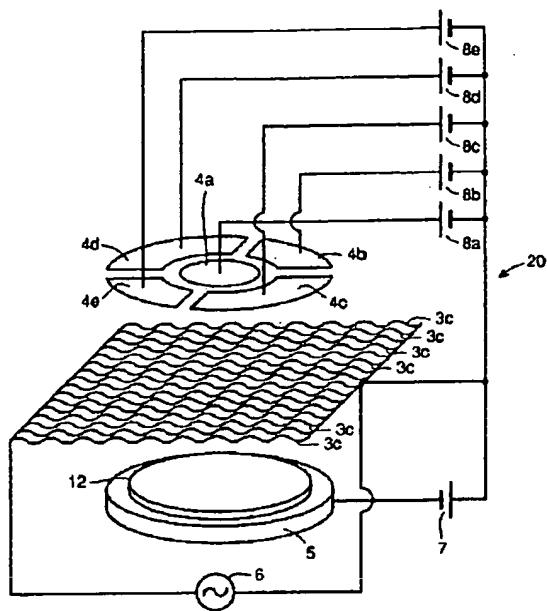
【図4】



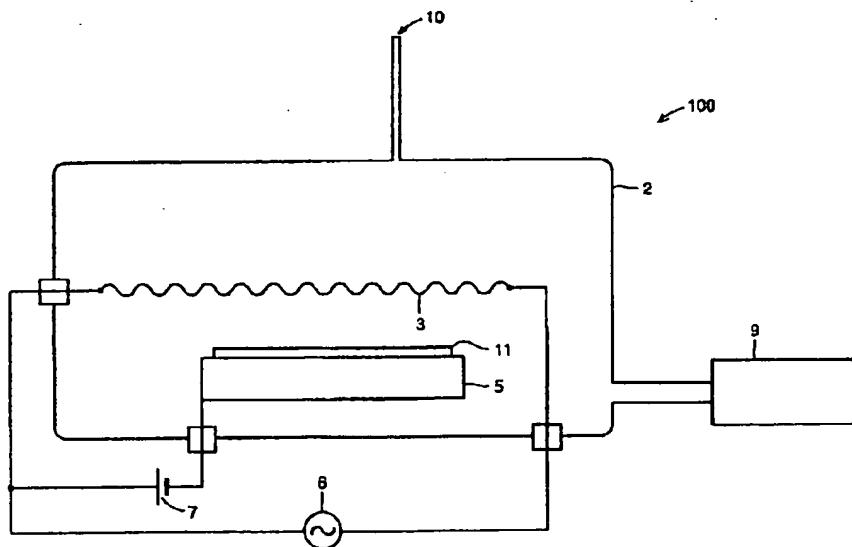
【図5】



【図6】



【図7】




---

フロントページの続き

(72)発明者 熊澤 佳明

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友  
電気工業株式会社伊丹製作所内